

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-036108

(43)Date of publication of application : 10.02.1998

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 08-196208

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.1996

(72)Inventor : MABUCHI AKIHIRO
FUJIMOTO HIROYUKI
KAKAZU TAKANORI
TOKUMITSU KATSUHISA

(54) CARBON MATERIAL FOR NEGATIVE ELECTRODE OF LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for the production of a carbon material usable as a negative electrode material for lithium secondary battery having high service capacity and initial efficiency by forming a carbon material having a specific structure by a specific method.

SOLUTION: A graphite material to form a core material is immersed in an organic compound at 10-300° C and the immersed graphite material is taken out of the bath, washed with an organic solvent at 10-300° C and carbonized to obtain a carbon material composed of carbon particles or agglomerated carbon particles covered with a low-crystalline carbon. The obtained carbon material is crushed and sieved to control the particle size. The graphite material to be used as a core material is preferably a graphite having a (002) plane spacing (d002) of ≤0.336nm by wide-angle X-ray diffraction analysis, a cavity index(CI) of ≥0.019 defined by the formula (D is density; C0 and Lc are lattice constant and crystallite size in the direction of C-axis, respectively; a0 and La are those in the direction of a-axis, respectively; the suffix (i) shows ideal graphite) and a service capacity of >372Ah/kg.

$$CI = 1 - \frac{\pi}{D} \times \frac{C_0}{C_i} \times \left(\frac{a_i}{a_0} \right) \times \frac{L_c}{L_c + C_0/2} \times \left(\frac{L_a}{L_a + a_0} \right) \times$$

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36108

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/02	1 0 1		C 0 1 B 31/02	1 0 1 B
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	D
4/04			4/04	A
4/58			4/58	
10/40			10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 6 頁)				
(21) 出願番号	特願平8-196208		(71) 出願人	000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(22) 出願日	平成8年(1996) 7月25日		(72) 発明者	馬淵 昭弘 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
			(72) 発明者	藤本 宏之 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
			(72) 発明者	嘉数 隆敬 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
			(74) 代理人	弁理士 三枝 英二 (外4名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池負極用炭素材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い放電容量・初期効率を有するリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 粒度調整した低結晶性炭素被覆炭素材を負極用炭素材料として用いる。低結晶性炭素被覆炭素材は、有機化合物に浸漬した黒鉛系材料を有機溶媒で洗浄した後に炭化することにより製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芯材となる黒鉛系材料を有機化合物に10～300℃で浸漬させ、浸漬させた黒鉛系材料を分離し、この分離した黒鉛系材料に有機溶媒を加え10～300℃で洗浄処理した後、炭化して得られる炭素粒子または炭素粒子の集合体からなる粒子の周囲の表面が低結晶性炭素で覆われている炭素材を解砕・分級して粒度調整することを特徴とする炭素材の製造方法。

$$CI = 1 - \frac{D}{D_i} \times \frac{C_0}{C_{0i}} \times \left(\frac{a_0}{a_{0i}} \right)^2 \times \frac{L_c}{L_c + C_0/2} \times \left(\frac{L_a}{L_a + a_0} \right)^2$$

Dは密度、 c_0 及び L_c はそれぞれc軸方向の格子定数及び結晶子サイズ、 a_0 及び L_a はそれぞれa軸方向の格子定数及び結晶子サイズを示し、添字「i」は理想黒鉛の値であることを示す。密度についてはJIS R 7212に基づく方法で得た値を、結晶子サイズについては学振法に基づく方法で得た値を用いる。

(C) 放電容量が372Ah/kgを上回る。

【請求項3】 炭化を真空中で行うことを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項4】 有機化合物が炭素化可能なピッチまたはタールであることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項5】 請求項1に記載の製造方法により得られる炭素粒子または炭素粒子の集合体からなる粒子の周囲の表面が低結晶性炭素で覆われている炭素材。

$$CI = 1 - \frac{D}{D_i} \times \frac{C_0}{C_{0i}} \times \left(\frac{a_0}{a_{0i}} \right)^2 \times \frac{L_c}{L_c + C_0/2} \times \left(\frac{L_a}{L_a + a_0} \right)^2$$

Dは密度、 c_0 及び L_c はそれぞれc軸方向の格子定数及び結晶子サイズ、 a_0 及び L_a はそれぞれa軸方向の格子定数及び結晶子サイズを示し、添字「i」は理想黒鉛の値であることを示す。密度についてはJIS R 7212に基づく方法で得た値を、結晶子サイズについては学振法に基づく方法で得た値を用いる。

(C) 放電容量が372Ah/kgを上回る。

【請求項8】 炭化を真空中で行うことを特徴とする請求項6に記載の製造方法。

【請求項9】 有機化合物が炭素化可能なピッチまたはタールであることを特徴とする請求項6に記載の製造方法。

【請求項10】 請求項6に記載の製造方法により得られる炭素粒子または炭素粒子の集合体からなる粒子の周囲の表面が低結晶性炭素による二重構造で覆われている炭素材。

【請求項11】 請求項5または10に記載の炭素材からなるリチウム二次電池用負極材料。

【請求項12】 請求項11に記載の負極材料を用いたリチウム二次電池用負極。

【請求項13】 請求項12に記載の負極を構成要素と

2

*【請求項2】 芯材となる黒鉛系材料として次の特性を満たす黒鉛を用いることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

(A) X線広角回折法による(002)面の面間隔(d_{002})が0.336nm以下である。

(B) 下式で表される空隙率(CI)が0.019以上である。

【数1】

$$CI = 1 - \frac{D}{D_i} \times \frac{C_0}{C_{0i}} \times \left(\frac{a_0}{a_{0i}} \right)^2 \times \frac{L_c}{L_c + C_0/2} \times \left(\frac{L_a}{L_a + a_0} \right)^2$$

※【請求項6】 請求項1に記載の製造方法で得られた炭素材を、再度、有機化合物に10～300℃で浸漬させ、浸漬させた炭素材を分離し、この分離した炭素材に有機溶媒を加え10～300℃で洗浄処理した後、炭化して得られる炭素材を解砕・分級して粒度調整することを特徴とする炭素材の製造方法。

【請求項7】 芯材となる黒鉛系材料として次の特性を満たす黒鉛を用いることを特徴とする請求項6に記載の製造方法。

(A) X線広角回折法による(002)面の面間隔(d_{002})が0.336nm以下である。

(B) 下式で表される空隙率(CI)が0.019以上である。

【数2】

$$CI = 1 - \frac{D}{D_i} \times \frac{C_0}{C_{0i}} \times \left(\frac{a_0}{a_{0i}} \right)^2 \times \frac{L_c}{L_c + C_0/2} \times \left(\frac{L_a}{L_a + a_0} \right)^2$$

30 して用いた非水系リチウム二次電池。

【請求項14】 請求項12に記載の負極を構成要素として用いた固体電解質リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用負極並びにそのための負極材料及び炭素材の製造方法に関し、詳しくは、高い放電容量及び初期効率を有するリチウム二次電池用負極及びそのための負極材料及び炭素材の製造方法に関する。本発明は、非水系リチウム二次電池及び固体電解質リチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】黒鉛を用いたリチウム二次電池については、特開昭57-208079(特公昭62-23433)をはじめとして数多くの特許が出願されている。しかしながら、 LiC_6 という組成から求められる黒鉛の理論的な容量は372Ah/kg(炭素ベース)とされている。リチウム二次電池負極におけるリチウムの担持体として黒鉛を用いた場合の理論的な容量も372Ah/kg(炭素ベース)であり、放電容量に限界があった。

3

【0003】ところが、電子機器からの要請により、年々、電池の性能を飛躍的に向上させなければならない状況下にある。その要請に伴って、リチウム二次電池の負極に対する要求も高くなってきている。そういった状況から考えた場合、負極容量面で372Ah/kgという容量は必ずしも充分高い容量とはいえないようになってきた。従って、従来から提唱されているような黒鉛層間化合物の寄与だけでは、リチウムを貯蔵できる量が充分ではないという課題を有していた。また、容量を向上させる手段を講じる際に、必ずしも初期効率を維持できない場合が多いという課題も同時に有していた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる事情を鑑みてなされたものであり、充放電容量が理論容量である372Ah/kgを越え、しかも初期効率が90%程度を維持するようリチウム二次電池を提供することを目的とし、そのためのリチウム二次電池用負極、負極材料及び炭素材の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】かかる事情に鑑み、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、リチウム二次電池の負極材料として用いる黒鉛の結晶構造中に意図的に空隙を生成させると、初期効率は低下するが、意外にも充放電容量が向上すること、一方、当該黒鉛を低結晶性炭素で覆うと、初期効率の低下を抑制できること、及び、芯材となる黒鉛材料をタールやピッチといった炭素化可能な有機化合物に浸漬させた後、炭化することにより、炭素粒子または炭素粒子の集合体からなる粒子の周囲の表面が低結晶性炭素で覆われている炭素材を製造できることを見出した。

【0006】

【発明の実施の形態】

$$CI = 1 - \frac{D}{D'} \times \frac{C_0}{C_0'} \times \left(\frac{a_0}{a_0'} \right)^2 \times \frac{Lc}{Lc + C_0/2} \times \left(\frac{La}{La + a_0} \right)^2$$

【0010】Dは密度、 c_0 及びLcはそれぞれc軸方向の格子定数及び結晶子サイズ、 a_0 及びLaはそれぞれa軸方向の格子定数及び結晶子サイズを示し、添字「i」は理想黒鉛の値であることを示す。 D' 、 c_0' 及び a_0' はそれぞれ2.27g/cc、0.6708nm及び0.24612nmである。密度については日本工※
 $c_0 = 2d_{002}$

$$a_0 = (2\sqrt{3}/3) d_{110} = 1.1547 d_{110}$$

【0012】 d_{002} はX線広角回折法から得られるパラメータである(002)面の面間隔を、 d_{110} は(110)面の面間隔を示す。LcやLaといった結晶子サイズは、日本学術振興会第117委員会により定められた

*低結晶性炭素被覆炭素材の製造

本発明は、芯材となる黒鉛系材料（特に結晶構造中に空隙を生成させた黒鉛）に由来する炭素粒子または炭素粒子の集合体からなる粒子の周囲の表面が低結晶性炭素で覆われている炭素材（低結晶性炭素被覆炭素材）をリチウム二次電池用負極材料として提供するものである。低結晶性炭素被覆炭素材は、芯材となる黒鉛系材料を有機化合物に10～300℃、好ましくは100～200℃で浸漬させ、有機化合物から分離した後、有機溶媒を加えて10～300℃、好ましくは10～100℃で洗浄処理し、炭化することにより製造できる。

【0007】有機化合物としては、炭化可能な材料、例えば、ピッチまたはタールを使用できる。有機溶媒としては、トルエン、メタノール、アセトン、ヘキサン、ベンゼン、キシレン、メチルナフタレン、タール中油等を使用できる。洗浄処理した炭素材の炭化は、例えば、600～1500℃程度、好ましくは800～1200℃程度の温度で1～20時間程度、好ましくは3～12時間程度処理することにより実施できる。炭化を真空中で行うことにより、さらに放電容量及び初期効率を高めることができる。

【0008】黒鉛系材料（芯材）

芯材となる黒鉛系材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化されたメソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化されたピッチ系炭素繊維等を使用できる。平均粒子径（繊維長）が1～100μm程度、好ましくは5～50μm程度の黒鉛系材料が芯材として好適である。芯材となる黒鉛系材料の結晶構造中に生成させた空隙は、下式で表される構造パラメータである空隙率（Cavity Index (CI)）により、評価することができる。

【0009】

【数3】

※業規格のJIS R 7212に基づく方法で得た値を用いる。すなわち、密度の値はサンプルの重量とn-ブタノールに浸した時に置換される体積から算出される。 c_0 及び a_0 は下式に従って求めることができる。

【0011】

【数4】

方法（稲垣道夫、炭素、1963〔36〕、25）により測定した値を用いる。

【0013】好ましい実施の形態では、 d_{002} が0.336nm以下（通常は0.3354～0.336μm）

且つCIが0.019以上(通常は0.019~0.025 μm)の黒鉛を芯材(黒鉛系材料)として用いる。この様な黒鉛は、そのまま、リチウム二次電池の負極材料として用いた場合に372Ah/kg(炭素ベース)を上回る放電容量を示す。

【0014】例えば、黒鉛系材料に物理的な外力を与えることにより、炭素の結晶構造中に空隙を生成させることができる。炭素の結晶構造中に空隙を生成させる方法としては粉碎法が最も簡便な方法である。粉碎方法については、特に制限はなく、例えば、ボールミル、ハンマーミル、CFミル、アトマイザーミルといったような機械的に摩砕する粉碎機を用いる方法並びにジェットミルのような風力を利用する粉碎機を用いる方法を採用できるが、風力を利用する粉碎方法が好ましい。粉碎には、粉碎時の発熱を抑制して粉碎効率を高めるために冷凍または凍結粉碎器等を利用することもできる。粉碎法以外の処理方法としては、超音波・マイクロ波等を利用することにより、炭素の結晶構造中に空隙を生成させることができる。

【0015】空隙を生成させるための方法については、上述したようにいずれの方法を用いてもよいが、物理的な外力の程度にはある下限界があると考えられる。すなわち、ある程度以下の外力を加えても充放電反応に有効な空隙は生成しないと考えられる。充放電反応に有効な空隙が生成することを確認する目安の一つとして、元の炭素材のc軸方向の結晶子サイズの急激な減少が挙げられる。

【0016】低結晶性炭素の厚さ

低結晶性炭素被覆炭素材の炭素粒子または炭素粒子の集合体からなる粒子の周囲の表面を覆っている低結晶性炭素の量、即ち低結晶性炭素の厚さ(以下、単に“低結晶性炭素の厚さ”という)が厚い程、非水系リチウム二次電池に用いる電解液の有機溶媒と反応し難い。従って、リチウム二次電池の負極材料として用いる炭素材の低結晶性炭素の厚さが厚い程、電解液の分解や負極の破壊が起り難い。しかし、低結晶性炭素の厚さが厚すぎると炭素材の負極材料としての充放電特性に悪影響を与える恐れがある。本発明者の知見では、低結晶性炭素の厚さが0.1 μm 以下、通常は0.01~0.1 μm 程度の炭素材を負極材料として用いることにより、安全性及び充放電特性のバランスが良好なりチウム二次電池を製造することができる。

【0017】低結晶性炭素被覆炭素材の低結晶性炭素の厚さは、炭化する前の有機化合物への浸漬及び洗浄処理を施した黒鉛系材料の周囲を覆っている有機化合物の量、即ち有機化合物の厚さ(以下、単に“有機化合物の厚さ”という)を調節することにより、制御することができる。有機化合物の厚さは、芯材となる黒鉛系材料を有機化合物に浸漬する際の浸漬温度及び浸漬時間又は洗浄処理する際の有機溶媒の種類、洗浄時間及び洗浄温度

を調節することにより制御することができる。

【0018】すなわち、浸漬温度を高くすることにより、低結晶性炭素の厚さが薄い低結晶性炭素被覆炭素材を、逆に、浸漬温度を低くすることにより、低結晶性炭素の厚さが厚い低結晶性炭素被覆炭素材を製造することができる。また、浸漬時間を長くすることにより、その時間に比例して低結晶性炭素の厚さが厚い低結晶性炭素被覆炭素材を、逆に、浸漬時間を短くすることにより、低結晶性炭素の厚さが薄い低結晶性炭素被覆炭素材を製造することができる。さらに、洗浄力の強い有機溶媒を用いること、洗浄時間を長くすること又は洗浄温度を高くすることにより、低結晶性炭素の厚さが薄い低結晶性炭素被覆炭素材を、逆に、洗浄力の弱い有機溶媒を用いること、洗浄時間を短くすること又は洗浄温度を低くすることにより、低結晶性炭素の厚さが厚い低結晶性炭素被覆炭素材を製造することができる。

【0019】粒度調整

低結晶性炭素被覆炭素材を粒度調整することにより、リチウム二次電池用負極材料として好適な炭素材を製造できる。低結晶性炭素被覆炭素材の粒度調整は、解砕・分級により行うことができる。低結晶性炭素被覆炭素材の解砕・分級は、フェザーミルと風力分級機を用いて行うことができる。解砕・分級により、過剰の炭素粒子が相互に付着して形成されている大きな集合体からなる粒子を解離させることができ、低結晶性炭素被覆炭素材の粒子径及び粒子径分布をリチウム二次電池用負極材料として好適な範囲に制御することができる。

【0020】解砕・分級により、低結晶性炭素被覆炭素材の数平均粒子径を5~40 μm 、好ましくは5~20 μm 、最大粒子径を50 μm 以下、好ましくは30 μm 以下、最小粒子径を3 μm 以上、好ましくは5 μm 以上とすることにより、負極を作製する際の取扱が容易で、負極としたときに効率よく特性を発現できる負極材料とすることができる。

【0021】低結晶性炭素被覆炭素材又は粒度調整した低結晶性炭素被覆炭素材に対して、有機化合物への浸漬—洗浄処理—炭化—粒度調整を再度繰り返すことにより、炭素粒子または炭素粒子の集合体からなる粒子の周囲の表面が低結晶性炭素による二重構造でより完全に覆われている低結晶性炭素被覆炭素材を得ることができる。

【0022】リチウム二次電池

粒度調整した低結晶性炭素被覆炭素材を、常法により、必要に応じて端子と組み合わせて成形することにより、任意な形状のリチウム二次電池用負極とすることができる。このリチウム二次電池用負極を構成要素として用いることにより、高い放電容量及び初期効率を有するリチウム二次電池を作製することができる。具体的には、上記の方法で得られる負極を構成要素とし、正極・電解質(電解液)等のその他の電池構成要素と組み合わせて、

常法により、リチウム二次電池を作製することができる。電解質として、有機溶媒に電解質を溶解させた電解液を用いることにより非水系リチウム二次電池を、固体電解質を用いることにより固体電解質リチウム二次電池を作製することができる。

【0023】

【作用】粒度調整した低結晶性炭素被覆炭素材は、例えば、非水系リチウム二次電池に用いる電解液の有機溶媒と反応し難いため、低結晶性炭素被覆炭素材を負極材料として用いたリチウム二次電池では、電解液の分解や負極（炭素材）の破壊が起こらない。この理由は、黒鉛系材料は、活性な結晶子の端面（edge plane）が外側に配向しているため、電解液の有機溶媒と反応しやすいが、この端面が炭素の縮合多環網目である基底面（basal plane）が外側に配向している低結晶性炭素で覆われることにより、電解液の有機溶媒との反応が抑制されるためであると考えられる。その結果、本発明のリチウム二次電池は、充放電効率が高い値となり、電池の安全性にも優れているという利点を有している。

【0024】また、芯材として空隙を意図的に生成させた黒鉛を用いて製造される低結晶性炭素被覆炭素材では、未処理の黒鉛と比較すると、リチウム二次電池の負極材料として用いた場合に約1.3倍の放電容量が得られ且つ初期効率も90%と高いため、同じ性能のリチウム二次電池では負極の体積や重量を著しく低減できるという効果がある。

【0025】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。各実施例及び比較例の結果は表1にまとめて示す。

【0026】実施例1

【黒鉛の改質（1）】マダガスカル産の天然黒鉛100gを日本ニューマチック工業（株）製の超音速ジェット粉砕機（LABO JET MILL）により吐出圧力6kgf/cm²で粉砕した。得られた改質黒鉛の構造パラメータであるD、co、ao、Laはそれぞれ2.24g/cc、0.67125nm、0.24626nm、92.7nm、139.0nmであった。

【0027】【黒鉛の改質（2）】上記で得られた改質黒鉛をタールに150℃で2時間浸漬させた。この混合物をステンレス製タンクに入れ、200℃に保温して内圧3kg/cm²にて加圧濾過して固体物を得た。この固体物1重量部に対して1重量部のタール中油（沸点範囲230～330℃）を加え、攪拌下に80℃で1時間一次洗浄処理した後、濾過してタール被覆黒鉛を得た。このタール被覆黒鉛1重量部に対し、1重量部のトルエン1部を加え、攪拌下に20℃で1時間二次洗浄処理した後、濾過して精製タール被覆黒鉛を得た。この精製タール被覆黒鉛を1000℃で1時間焼成して炭化させた。得られた低結晶性炭素被覆炭素材を解砕・分級して

粒度調整を施し、数平均粒子径が約10μmの炭素材を得た。

【0028】【炭素極（作用極）の作成】改質後の炭素材96重量部に対してディスパージョンタイプのPTFE（ダイキン工業（株）製、D-1）を4重量部混合し、液相で均一に攪拌した後、乾燥させてペースト状とした。得られたペースト状の混合物30mgをニッケルメッシュに圧着させて炭素極を作製し、200℃で6時間の真空乾燥を行った。

10 【0029】【非水系電池の作製及び電極特性の測定】前記にて得られた炭素極を負極とし、対極として充分な量のリチウム金属を、電解液として1モル/lの濃度にLiClO₄を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（体積比1：1）を、セパレータとしてポリプロピレン不織布を用いてリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池の充放電特性を測定した。測定は0.1mA/cm²の定電流充放電で行った。充電を0Vまで行った後に2Vまで放電させた。放電容量はカット電圧が2.0Vの時の容量である。

【0030】実施例2

黒鉛の改質（2）の工程を2度繰り返して行ったこと以外は、すべて実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、評価を行った。

【0031】実施例3

黒鉛の改質（2）の工程でタールに代えてピッチを用いて浸漬温度を300℃としたこと以外は、すべて実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、評価を行った。

30 【0032】実施例4

黒鉛の改質（2）の工程でタールに代えてピッチを用いて浸漬温度を300℃とし、且つ、その工程を2度繰り返して行ったこと以外は、すべて実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、評価を行った。

【0033】実施例5～8

実施例1～4の黒鉛の改質（2）の工程中における炭化を1150℃で行ったこと以外は、すべて実施例1～4と同様にしてリチウム二次電池を作製し、評価を行った。

40 【0034】実施例9～16

実施例1～8の黒鉛の改質（2）の工程中における炭化を真空雰囲気下で行ったこと以外は、すべて実施例1～8と同様にしてリチウム二次電池を作製し、評価を行った。

【0035】比較例1

黒鉛の改質（2）の工程を行わないこと以外は、すべて実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、評価を行った。得られた改質黒鉛の構造パラメータであるD、co、ao、Lc、Laは、それぞれ2.24g/cc、0.67125nm、0.24626nm、27

2.4 nm、121.6 nmであった。

【0036】比較例2

黒鉛の改質(1)の工程を行わないこと以外は、すべて実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、評価を行った。

【0037】実施例17

黒鉛の改質(1)、黒鉛の改質(2)、炭素極(作用極)の作製までは、実施例1と同様の方法で行った。

【0038】〔固体電解質電池の作製及び電極特性の測定〕ポリエチレンオキサイド(分子量60万)とLiClO₄をアセトニトリルに溶解させ、この溶液をアルゴン雰囲気グローブボックス中でPTFE板上にキャストした。これをグローブボックス中、25℃で放置して溶媒を蒸発させ、さらに乾燥させることにより固体電解質の(PEO)₈LiClO₄を調製した。実施例1で作製した炭素極、正極体としてのLiCoO₂、固体電解質の(PEO)₈LiClO₄を用いて二次電池を作成し、充放電特性を測定した。測定は0.1 mA/cm²の定電流充放電で行った。充電を電池電圧で4.1 Vまで行った後に1.2 Vまで放電させた。

【0039】比較例3

黒鉛の改質(2)の工程を行わないこと以外は、すべて実施例17と同様にしてリチウム二次電池を作製し、評価を行った。用いた芯材の構造パラメータであるD、c₀、a₀、L_c、L_aは、それぞれ2.24 g/cc、0.67125 nm、0.24626 nm、272.4 nm、121.6 nmであった。

【0040】比較例4

黒鉛の改質(1)の工程を行わないこと以外は、すべて実施例17と同様にしてリチウム二次電池を作製し、評価を行った。

【0041】

【表1】

	芯材の構造パラメータ		炭素極の電極特性	
	d ₀₀₂ (nm)	C I (-)	放電容量 (Ah/kg)	初期効率 (%)
実施例1	0.3356	0.0197	450	88.0
実施例2	0.3356	0.0197	445	89.6
実施例3	0.3356	0.0197	430	90.1
実施例4	0.3356	0.0197	415	90.8
実施例5	0.3356	0.0197	410	90.0
実施例6	0.3356	0.0197	396	90.5
実施例7	0.3356	0.0197	392	89.7
実施例8	0.3356	0.0197	381	89.4
実施例9	0.3356	0.0197	454	88.5
実施例10	0.3356	0.0197	448	90.1
実施例11	0.3356	0.0197	436	90.5
実施例12	0.3356	0.0197	419	91.1
実施例13	0.3356	0.0197	415	90.4
実施例14	0.3356	0.0197	402	90.8
実施例15	0.3356	0.0197	399	90.0
実施例16	0.3356	0.0197	390	89.9
比較例1	0.3356	0.0197	430	69.8
比較例2	0.3356	0.0178	360	90.5
実施例17	0.3356	0.0197	452	90.1
比較例3	0.3356	0.0197	431	78.3
比較例4	0.3356	0.0178	363	90.8

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、充放電特性、特に充放電容量及び初期効率が良好で且つ安全性の高いリチウム二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 徳満 勝久

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
大阪瓦斯株式会社内